

2/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014989728 **Image available**

WPI Acc No: 2003-050243/200305

XRAM Acc No: C03-013385

Production of polymers having mercapto groups at chain ends, useful as intermediates for grafted or blocked polymers, uses thio-carbonyl-thio and hindered amine compounds

Patent Assignee: KANEKA CORP (KANF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2002265508	A	20020918	JP 200163655	A	20010307	200305 B

Priority Applications (No Type Date): JP 200163655 A 20010307

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2002265508	A		19	C08F-002/38	

JP 2002265508 A 19 C08F-002/38

Abstract (Basic): JP 2002265508 A

NOVELTY - Method of producing polymers having mercapto groups at

the polymer chain ends comprises radical-polymerizing unsaturated monomers in the presence of a compound (I) or (II) having a thiocarbonyl-thio structure, and treating the resulting polymer with a hindered amine compound.

DETAILED DESCRIPTION - Method of producing polymers having mercapto groups at the polymer chain ends comprises radical-polymerizing unsaturated monomers in the presence of a compound of formula (I) or (II) having a thiocarbonyl-thio structure, and treating the resulting polymer with a hindered amine compound.

R1, R2=organic group which can contain nitrogen, oxygen, sulfur, halogen, silicon, phosphorus or metal atoms;

Z1=hydrogen, halogen or organic group which can contain nitrogen,

oxygen, sulfur, halogen, silicon, phosphorus or metal atoms; p=1 or more;

Z2=sulfur, oxygen or nitrogen atom or organic group which can contain nitrogen, oxygen, sulfur, halogen, silicon, phosphorus or metal atoms;

m=2 or more.
USE - Producing polymers having mercapto end groups. The polymers

are used as an intermediate for grafted or blocked polymers.

ADVANTAGE - Mercapto groups are incorporated with higher efficiency.

pp; 19 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Reactants: The

unsaturated monomers are styrene, alpha-methylstyrene, butadiene, isoprene, chloroprene, ethylene, propylene, vinyl chloride, vinyl fluoride, vinyl bromide, vinylidene chloride, (meth)acrylic acid, (meth)acrylate, (meth)acrylamide, (meth)acrylonitrile, vinyl acetate, vinyl butanoate, vinyl benzoate, maleic anhydride, maleimide compounds, N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl carbazole, fumarate, 1,6-heptadiene or diallylammonium salt. The hindered amine compounds are hindered amine light stabilizers.

Title Terms: PRODUCE; POLYMER; MERCAPTO; GROUP; CHAIN; END; USEFUL; INTERMEDIATE; GRAFT; BLOCK; POLYMER; THIO; CARBONYL; THIO; HINDERED; AMINE; COMPOUND

Derwent Class: A18; E19

International Patent Class (Main): C08F-002/38

International Patent Class (Additional): C08F-008/34

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-E; E05-E; E05-G; E10-A11A2; E10-A11B2; E10-A12A2; E10-A25B2; E10-G01

Chemical Fragment Codes (M3):

01 G010 G019 G100 J2 J231 J290 J9 M280 M311 M321 M342 M373 M391 M414

M510 M520 M532 M540 M730 M782 M904 M905 Q130 RA6A9E-K RA6A9E-Q RA6A9E-M

02 G010 G019 G100 J2 J231 J290 J9 M280 M312 M321 M331 M340 M342 M373

M391 M414 M510 M520 M532 M540 M730 M782 M904 M905 Q130 RA6SPX-K RA6SPX-Q RA6SPX-M

03 G010 G019 G100 J2 J231 J290 J9 M280 M313 M321 M331 M340 M342 M373

M391 M414 M510 M520 M532 M540 M730 M782 M904 M905 Q130 RA6SQ1-K RA6SQ1-Q RA6SQ1-M

04 G010 G100 J0 J011 J2 J231 J271 J290 J9 K0 L6 L650 M210 M211 M262 M281 M312 M321 M331 M340 M342 M383 M391 M414 M510 M520 M531 M540 M730 M782 M904 M905 Q130 RA8N6S-K RA8N6S-Q RA8N6S-M

05 G010 G013 G100 H5 H541 H8 J2 J231 J290 J9 M210 M211 M272 M281 M312

M321 M331 M340 M342 M373 M391 M414 M510 M520 M532 M540 M730 M782 M904 M905 Q130 RA8N6T-K RA8N6T-Q RA8N6T-M

06 G010 G100 J2 J271 J290 J9 M210 M211 M261 M281 M311 M321 M342 M373

M391 M414 M510 M520 M531 M540 M730 M782 M904 M905 Q130 RA8N6U-K RA8N6U-Q RA8N6U-M

07 J0 J011 J2 J272 J290 J9 M210 M211 M212 M261 M272 M281 M311 M321 M342

M349 M381 M391 M416 M620 M730 M782 M904 M905 Q130 RA8N6V-K

RA8N6V-Q RA8N6V-M

08 G010 G100 J0 J011 J2 J231 J271 J290 J9 M210 M212 M272 M281 M313 M321

M331 M340 M342 M349 M381 M391 M414 M510 M520 M531 M540 M730 M782 M904 M905 Q130 RA8N6W-K RA8N6W-Q RA8N6W-M

09 G010 G100 J2 J231 J290 J9 K0 L1 L145 M280 M313 M321 M331 M340 M342

M349 M381 M391 M414 M510 M520 M531 M540 M730 M782 M904 M905 Q130 RA8N6X-K RA8N6X-Q RA8N6X-M

10 G010 G100 J2 J231 J290 J9 M210 M214 M233 M271 M281 M320 M414
 M510
 M520 M531 M540 M730 M782 M904 M905 Q130 RA8N6Y-K RA8N6Y-Q
 RA8N6Y-M
 11 G010 G100 J2 J231 J290 J9 M220 M222 M233 M271 M281 M320 M414
 M510
 M520 M531 M540 M730 M782 M904 M905 Q130 RA8N6Z-K RA8N6Z-Q
 RA8N6Z-M
 12 G010 G013 G100 H6 H602 H641 J2 J231 J290 J9 M280 M312 M321 M331
 M340
 M342 M373 M391 M414 M510 M520 M532 M540 M730 M782 M904 M905 Q130
 RA8N70-K RA8N70-Q RA8N70-M
 13 G010 G100 J0 J011 J1 J171 J2 J231 J290 J9 K0 L1 L145 M280 M314
 M321
 M331 M343 M349 M381 M391 M414 M510 M520 M531 M540 M730 M782 M904
 M905 Q130 RA8N71-K RA8N71-Q RA8N71-M
 14 G010 G013 G100 H6 H602 H641 J2 J231 J290 J9 M280 M313 M321 M331
 M340
 M342 M373 M391 M414 M510 M520 M532 M540 M730 M782 M904 M905 Q130
 RA8N72-K RA8N72-Q RA8N72-M
 15 B515 B701 B712 B720 B741 B791 B815 B831 G010 G100 M210 M212 M272
 M282 M311 M321 M342 M373 M391 M411 M510 M520 M531 M540 M730 M782
 M904 M905 Q130 RA8N73-K RA8N73-Q RA8N73-M
 16 G010 G100 J0 J011 J1 J171 J2 J231 J290 J9 M280 M311 M321 M342
 M349
 M381 M391 M414 M510 M520 M531 M540 M730 M782 M904 M905 Q130
 RA8N74-K
 RA8N74-Q RA8N74-M
 17 F011 F421 G010 G100 H2 H211 K0 L4 L440 M280 M311 M321 M342 M373
 M391
 M413 M510 M521 M531 M540 M730 M782 M904 M905 Q130 RA0GGL-K
 RA0GGL-Q
 RA0GGL-M
 18 F011 F421 H2 H211 K0 L1 L145 L4 L440 M280 M313 M321 M331 M340
 M342
 M349 M381 M391 M413 M510 M521 M530 M540 M730 M782 M904 M905 Q130
 RA0GGO-K RA0GGO-Q RA0GGO-M
 19 F011 F421 H2 H211 K0 L1 L145 L4 L440 M280 M314 M321 M331 M340
 M342
 M349 M381 M391 M413 M510 M521 M530 M540 M730 M782 M904 M905 Q130
 RA0GGP-K RA0GGP-Q RA0GGP-M
 20 F011 F521 G010 G100 H2 H211 K0 L4 L440 M280 M313 M321 M331 M340
 M342
 M373 M391 M413 M510 M521 M531 M540 M730 M782 M904 M905 Q130
 RA8N75-K
 RA8N75-Q RA8N75-M
 21 G010 G100 K0 L4 L440 M210 M212 M273 M282 M311 M321 M342 M373
 M391
 M414 M510 M520 M531 M540 M730 M782 M904 M905 Q130 RA0GGR-K
 RA0GGR-Q
 RA0GGR-M
 22 K0 L1 L145 L4 L440 M210 M211 M273 M282 M313 M321 M331 M340 M342
 M349
 M381 M391 M416 M620 M730 M782 M904 M905 Q130 RA0GGS-K RA0GGS-Q
 RA0GGS-M
 23 G010 G100 K0 L1 L145 L4 L440 M210 M211 M273 M281 M313 M321 M331
 M340

M342 M349 M381 M391 M414 M510 M520 M531 M540 M730 M782 M904 M905
 Q130 RA8N76-K RA8N76-Q RA8N76-M
 24 F011 F012 F423 G010 G100 H2 H211 J5 J521 K0 L4 L440 L9 L941 M280
 M311 M321 M342 M373 M391 M413 M510 M521 M531 M540 M730 M782 M904
 M905 Q130 RA0GGM-K RA0GGM-Q RA0GGM-M
 25 F011 F012 F423 H2 H211 J5 J521 K0 L1 L145 L4 L440 L9 L941 M280
 M311
 M321 M342 M349 M381 M391 M413 M510 M521 M530 M540 M730 M782 M904
 M905 Q130 RA0GGT-K RA0GGT-Q RA0GGT-M
 26 J0 J011 J2 J271 K0 L4 L440 M210 M212 M272 M273 M281 M282 M313
 M321
 M331 M340 M342 M349 M381 M391 M416 M620 M730 M782 M904 M905 Q130
 RA0GGU-K RA0GGU-Q RA0GGU-M
 27 C000 F010 F020 F021 J221 J222 J271 J272 J290 L471 L499 L511 L599
 L650 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
 M225 M226 M231 M232 M233 M261 M280 M281 M282 M311 M312 M313 M314
 M315 M316 M320 M321 M331 M332 M333 M340 M342 M383 M391 M413 M416
 M510 M521 M530 M540 M620 M730 M782 M904 M905 Q130 0077-94201-K
 0077-94201-Q 0077-94201-M
 28 F010 F019 F020 F021 F029 G030 G039 G050 G553 G563 K0 L4 L410
 L440
 L471 L499 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M271 M280 M281 M282 M283 M320 M413
 M415 M416 M510 M520 M521 M522 M523 M530 M540 M541 M542 M543 M620
 M730 M782 M904 M905 Q130 0077-94202-K 0077-94202-Q 0077-94202-M
 Polymer Indexing (PS):
 <01>
 001 018; G0260-R G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53; R00708 G0102 G0022
 D01
 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; R00673 G0102 G0022
 D01
 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89; R00806 G0828 G0817
 D01
 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12
 D10
 D51 D54 D56 D58 D85; R01079 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56
 D58
 D69 D84 Cl 7A; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53
 D58
 D82; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83;
 R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 Cl 7A;
 R00339
 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 F- 7A; R01404 G0544
 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 Br 7A; R00360 G0555 G0022
 D01
 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 Cl 7A; R00446 G0282 G0271 G0260
 G0022
 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; R00460 G0306 G0271
 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; R00444
 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F70 F93;
 R00459
 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D84 F70 F93;
 R00817
 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12; R01078
 G0475
 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D84 F12; R00835 G0566
 G0022

D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89; R01038 G0566 G0022
D01
D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D86 F41 F89; R00843 G0760 G0022 D01
D23
D22 D31 D42 D51 D53 D59 D65 D75 D84 F39 E00 E01; G0760-R G0022
D01
D51 D53 E00 D23 D22 D41 F72 E01; G0577 G0566 G0022 D01 D12 D10
D51
D53 D58 D63 F41 F89 D19 D18 D31 D76 D89; G0624 G0022 D01 D07
D12
D10 D25 D22 D33 D41 D51 D53 D58 D79 F08 F07; R08306 G0817 D01
D11
D10 D12 D27 D51 D54 D57 D58 D61 D88 F16 Cl 7A; G0942 G0931
G0817
D01 D02 D12 D10 D51 D54 D57 D87; H0000; H0011-R; L9999 L2573
L2506;
L9999 L2528 L2506; L9999 L2391; L9999 L2153-R; M9999 M2153-R;
H0044-R H0011; H0088 H0011; P1150 ; P0328 ; P1741 ; P1796 P1809
;
P0088 ; P0099 ; P0102 ; P0339 ; P0340 ; P1161 ; P1343 ; P1752
002 018; ND03
003 018; S- 6A; H0157
Specific Compound Numbers: RA6A9E-K; RA6A9E-Q; RA6A9E-M; RA6SPX-K;
RA6SPX-Q
; RA6SPX-M; RA6SQ1-K; RA6SQ1-Q; RA6SQ1-M; RA8N6S-K; RA8N6S-Q; RA8N6S-
M;
RA8N6T-K; RA8N6T-Q; RA8N6T-M; RA8N6U-K; RA8N6U-Q; RA8N6U-M; RA8N6V-K;
RA8N6V-Q; RA8N6V-M; RA8N6W-K; RA8N6W-Q; RA8N6W-M; RA8N6X-K; RA8N6X-Q;
RA8N6X-M; RA8N6Y-K; RA8N6Y-Q; RA8N6Y-M; RA8N6Z-K; RA8N6Z-Q; RA8N6Z-M;
RA8N70-K; RA8N70-Q; RA8N70-M; RA8N71-K; RA8N71-Q; RA8N71-M; RA8N72-K;
RA8N72-Q; RA8N72-M; RA8N73-K; RA8N73-Q; RA8N73-M; RA8N74-K; RA8N74-Q;
RA8N74-M; RA0GGL-K; RA0GGL-Q; RA0GGL-M; RA0GGO-K; RA0GGO-Q; RA0GGO-M;
RA0GGP-K; RA0GGP-Q; RA0GGP-M; RA8N75-K; RA8N75-Q; RA8N75-M; RA0GGR-K;
RA0GGR-Q; RA0GGR-M; RA0GGS-K; RA0GGS-Q; RA0GGS-M; RA8N76-K; RA8N76-Q;
RA8N76-M; RA0GGM-K; RA0GGM-Q; RA0GGM-M; RA0GGT-K; RA0GGT-Q; RA0GGT-M;
RA0GGU-K; RA0GGU-Q; RA0GGU-M
Generic Compound Numbers: 0077-94201-K; 0077-94201-Q; 0077-94201-M;
0077-94202-K; 0077-94202-Q; 0077-94202-M
Key Word Indexing Terms:
01 503662-0-0-0-CL 528235-0-0-0-CL 528239-0-0-0-CL 617643-0-0-
0-CL
617644-0-0-0-CL 617645-0-0-0-CL 617646-0-0-0-CL 617647-0-0-
0-CL
617648-0-0-0-CL 617649-0-0-0-CL 617650-0-0-0-CL 617651-0-0-
0-CL
617652-0-0-0-CL 617653-0-0-0-CL 617654-0-0-0-CL 617655-0-0-
0-CL
222098-0-0-0-CL 222101-0-0-0-CL 222102-0-0-0-CL 617656-0-0-
0-CL
222104-0-0-0-CL 222105-0-0-0-CL 617657-0-0-0-CL 222099-0-0-
0-CL
222106-0-0-0-CL 222107-0-0-0-CL 0077-94201-CL 0077-94202-CL
?

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-265508

(P2002-265508A)

(43)公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ数(参考)
C 0 8 F 2/38		C 0 8 F 2/38	4 J 0 1 1
8/34		8/34	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願2001-63655(P2001-63655)

(22)出願日 平成13年3月7日(2001.3.7)

(71)出願人 000000941

鎭淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 辻 良太郎

大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鎭淵化学
工業株式会社

(72)発明者 日色 知樹

大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鎭淵化学
工業株式会社

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 末端にメルカプト基を有する重合体の製造方法

(57)【要約】

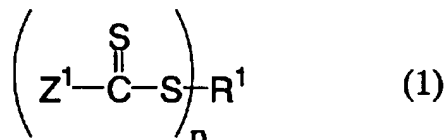
【課題】 高い収率で重合体の末端にメルカプト基を導入することができ、重合体へのメルカプト基導入率や重合体の末端官能化率を制御でき、重合体の分子量や分子量分布を制御する簡便な方法を提供することであり、かつ、耐熱性、耐光性、および耐候性に優れる、末端にメルカプト基を有する重合体の簡便な製造方法を提供することである。

【解決手段】 一般式(1)および一般式(2)から選ばれるチオカルボニルチオ構造を有する化合物の存在下、不飽和単量体をラジカル重合し、得られた重合体をヒンダードアミン系光安定剤(HALS)等のヒンダードアミン化合物で処理することにより、末端にメルカプト基を有する重合体を製造する。

【特許請求の範囲】

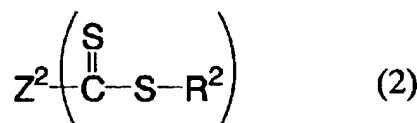
【請求項1】 一般式(1)

【化1】



(式中、 R^1 は炭素数1以上のp価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。 Z^1 は水素原子；ハロゲン原子；または炭素数1以上の1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。pは1以上の整数である。pが2以上の場合、 Z^1 は互いに同一でもよく、異なってもよい。) および一般式(2)

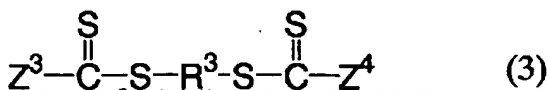
【化2】



(式中、 R^2 は炭素数1以上の1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。 Z^2 は硫黄原子；酸素原子；窒素原子；または炭素数1以上のm価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。mは2以上の整数である。 R^2 は互いに同一でもよく、異なってもよい。) からなる群から選ばれるチオカルボニルチオ構造を有する化合物の存在下、ラジカル重合可能な不飽和単量体をラジカル重合し、得られた重合体をヒンダードアミン化合物で処理することを特徴とする、末端にメルカプト基を有する重合体の製造方法。

【請求項2】 チオカルボニルチオ構造を有する化合物が、一般式(3)

【化3】



(式中、 R^3 は炭素数1以上の2価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。 Z^3 と Z^4 はそれぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；または炭素数1以上の1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原

子、ケイ素原子、リン原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。) で示されるものであることを特徴とする、請求項1に記載の、末端にメルカプト基を有する重合体の製造方法。

【請求項3】 チオカルボニルチオ構造を有する化合物が、ラジカル重合において連鎖移動剤として作用し、その連鎖移動定数が10～1000の範囲であることを特徴とする、請求項1または2のいずれかに記載の、末端にメルカプト基を有する重合体の製造方法。

【請求項4】 ラジカル重合可能な不飽和単量体として、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ブタン酸ビニル、安息香酸ビニル、無水マレイン酸、マレイミド化合物、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、フマル酸エステル、1,6-ヘプタジエン系化合物、およびジアリルアンモニウム塩からなる群から選ばれる化合物を使用することを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の、末端にメルカプト基を有する重合体の製造方法。

【請求項5】 ヒンダードアミン化合物がヒンダードアミン系光安定剤(HALS)であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の、末端にメルカプト基を有する重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性、耐光性、および耐候性に優れた末端にメルカプト基を有する重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 メルカプト基は反応性に富む官能基であり、メルカプト基の導入された重合体は、グラフトポリマーやブロックポリマーなどの機能性重合体の製造中間体；各種重合体の改質剤；およびジスルフィド結合生成による架橋を利用した硬化性組成物の原料として有用である。

【0003】 メルカプト基を有する重合体の製造方法としては、例えばチオカルボン酸エステルを側鎖に有するビニルモノマーをラジカル重合し、後に塩基や酸で分解してメルカプト基とする方法；ポリイソブレンやポリブタジエンの二重結合にチオカルボン酸を付加してチオカルボン酸エステルとし、後に塩基や酸で分解してメルカプト基とする方法などが従来公知である。しかしこれらの方法においては、重合体一分子中のメルカプト基の数を制御できず、また末端にメルカプト基を導入することが困難である。結果として、メルカプト基同士が空気酸化によりジスルフィド結合を形成、架橋することにより

不溶化したり、流動性を失ったり、場合によっては固化してしまうなどの問題があった。また、ジスルフィド結合生成による架橋を利用した硬化性組成物の原料としては、物性が安定しないため不適であった。

【0004】一方、チオカルボン酸存在下にラジカル重合可能な単量体をラジカル重合すると、チオカルボン酸が連鎖移動剤として作用し、重合体末端にチオカルボン酸エステルの形で導入される。この重合体を塩基または酸で処理することによりチオカルボン酸エステルを分解し、末端にメルカプト基を有する重合体を得る方法が提案されている。しかしチオカルボン酸濃度を高くすると重合が抑制または禁止されてしまうという問題があり、チオカルボン酸濃度を低くするとメルカプト基の導入率が低くなってしまいう問題があった。

【0005】この問題を解決するため、特開平9-3108号公報には、このようなラジカル重合の際に、酸解離定数(pKa)がチオカルボン酸のpKa以下であり、かつ1以上であるような酸を共存させる方法が提案されている。しかしこの方法によっても、チオカルボン酸に由来する重合抑制を制御することは困難であった。さらにメルカプト基の導入率を制御したり、重合体の末端官能化率を制御したり、あるいは重合体の両末端にメルカプト基を導入したりすることは本質的に不可能であった。

【0006】さらに、従来公知の方法によって製造された、末端にメルカプト基を有する重合体は、耐熱性、耐光性、および耐候性が不十分であるといった問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、高い収率で重合体の末端にメルカプト基を導入する簡便な方法を提供することであると共に、末端にメルカプト基を有する重合体の分子量や分子量分布を制御する簡便な方法を提供することであり、かつ、耐熱性、耐光性、および耐候性に優れる、末端にメルカプト基を有する重合体の簡便な製造方法を提供することである。本発明が解決しようとするもう一つの課題は、耐熱性、耐光性、および耐候性に優れる、両末端にメルカプト基を有する両末端官能性(テレケリック)重合体、および全末端にメルカプト基を有する星状重合体の簡便な製造方法を提供することである。

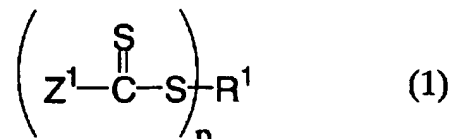
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、本発明を完成した。すなわち本発明は以下の末端にメルカプト基を有する重合体の製造方法に関する。

(1) 一般式(1)

【0009】

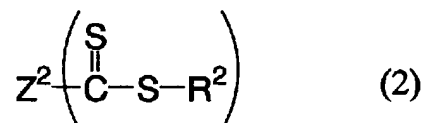
【化4】



(式中、R¹は炭素数1以上のp価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。Z¹は水素原子；ハロゲン原子；または炭素数1以上の1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。pは1以上の整数である。pが2以上の場合、Z¹は互いに同一でもよく、異なってもよい。)、および一般式(2)

【0010】

【化5】

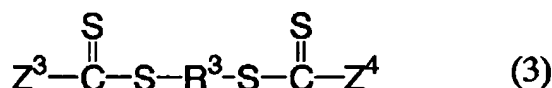


(式中、R²は炭素数1以上の1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。Z²は硫黄原子；酸素原子；窒素原子；または炭素数1以上のm価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。mは2以上の整数である。R²は互いに同一でもよく、異なってもよい。)からなる群から選ばれるチオカルボニルチオ構造を有する化合物の存在下、ラジカル重合可能な不飽和単量体をラジカル重合し、得られた重合体をヒンダードアミン化合物で処理することを特徴とする、末端にメルカプト基を有する重合体の製造方法(請求項1)。

(2) チオカルボニルチオ構造を有する化合物が、一般式(3)

【0011】

【化6】



(式中、R³は炭素数1以上の2価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。Z³とZ⁴はそれぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；または炭素数1以上の1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでいてもよく、高分子

量体であってもよい。)で示されるものであることを特徴とする、請求項1に記載の、末端にメルカプト基を有する重合体の製造方法(請求項2)。

(3)チオカルボニルチオ構造を有する化合物がラジカル重合において連鎖移動剤として作用し、その連鎖移動定数が10～1000の範囲であることを特徴とする、請求項1または2のいずれかに記載の、末端にメルカプト基を有する重合体の製造方法(請求項3)。

(4)ラジカル重合可能な不飽和単量体として、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ブタン酸ビニル、安息香酸ビニル、無水マレイン酸、マレイミド化合物、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、フマル酸エステル、1,6-ヘプタジエン系化合物、およびジアリルアンモニウム塩からなる群から選ばれる化合物を使用することを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の、末端にメルカプト基を有する重合体の製造方法(請求項4)。

(5)ヒンダードアミン化合物がヒンダードアミン系光安定剤(HALS)であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の、末端にメルカプト基を有する重合体の製造方法(請求項5)。

【0012】本方法によれば、高い収率で重合体末端へメルカプト基を導入することができ、重合体へのメルカプト基導入率や重合体の末端官能化率を制御できるばかりでなく、重合体の分子量や分子量分布を制御することも可能である。また、重合体中に安定剤成分を導入する必要がなく、耐熱性、耐光性、および耐候性に優れる、末端にメルカプト基を有する重合体を製造可能である。

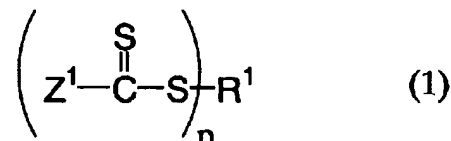
【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明するが、本発明は以下の記述に限定されるものではない。

【0014】本発明において使用するチオカルボニルチオ構造を有する化合物としては、一般式(1)

【0015】

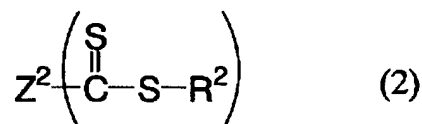
【化7】



(式中、 R^1 は炭素数1以上のp価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。 Z^1 は水素原子；ハロゲン原子；または炭素数1以上の1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。pは1以上の整数である。pが2以上の場合、 Z^1 は互いに同一でもよく、異なってもよい。)、および一般式(2)

【0016】

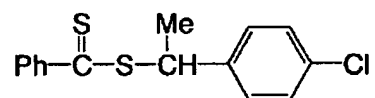
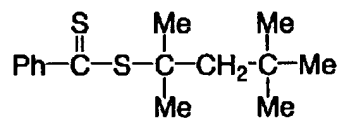
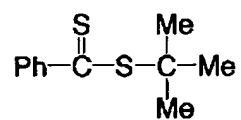
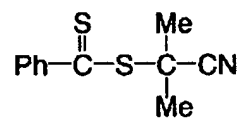
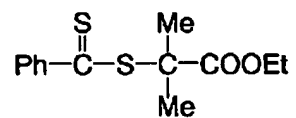
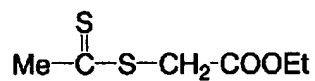
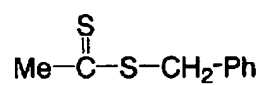
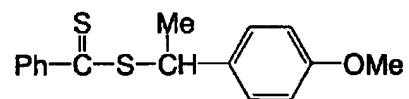
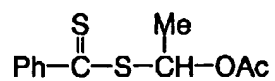
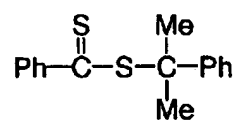
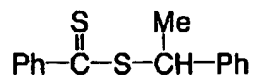
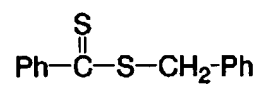
【化8】



(式中、 R^2 は炭素数1以上の1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。 Z^2 は硫黄原子；酸素原子；窒素原子；または炭素数1以上のm価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。mは2以上の整数である。 R^2 は互いに同一でもよく、異なってもよい。)からなる群から選ばれるチオカルボニルチオ構造を有する化合物を使用することができる。このようなチオカルボニルチオ構造を有する化合物としては、例えば、一般式(4)

【0017】

【化9】

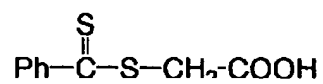
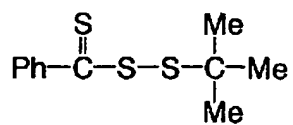
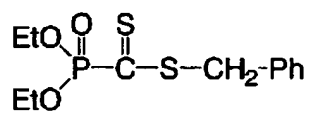
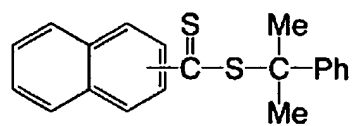
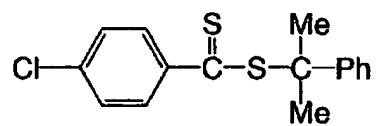
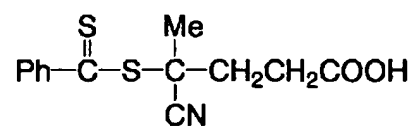
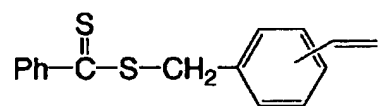


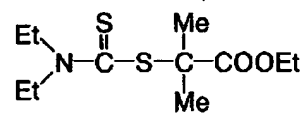
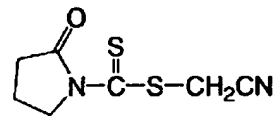
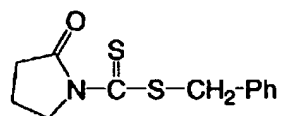
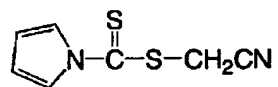
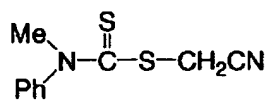
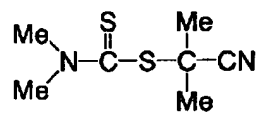
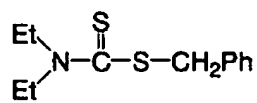
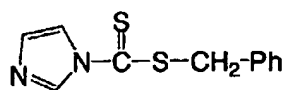
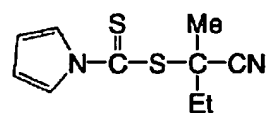
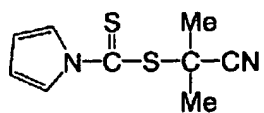
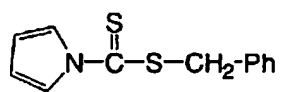
【0018】

【化10】

【0019】

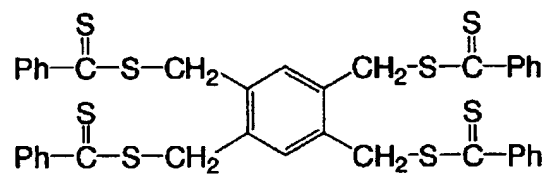
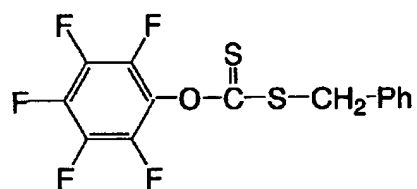
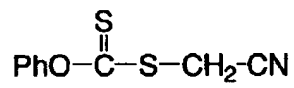
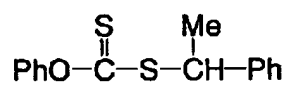
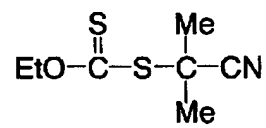
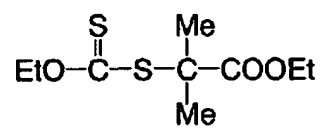
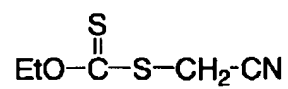
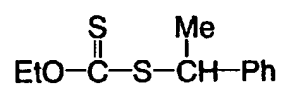
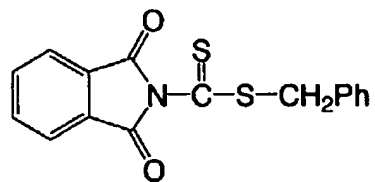
【化11】





【化 1 2】

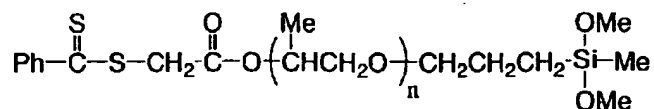
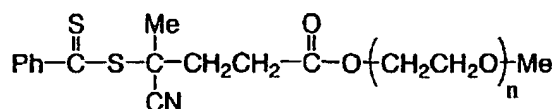
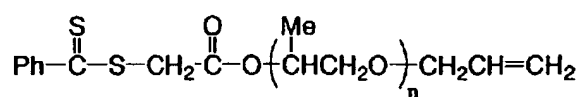
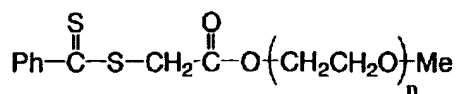
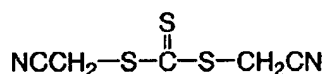
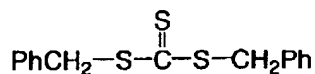
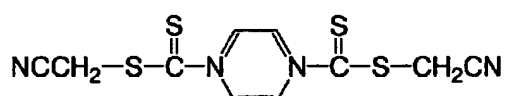
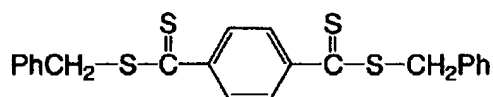
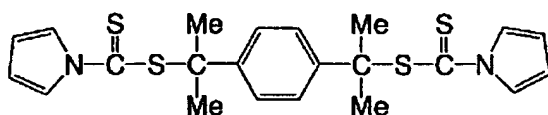
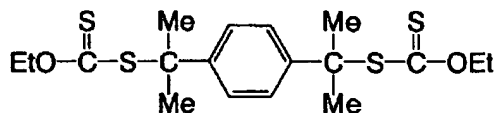
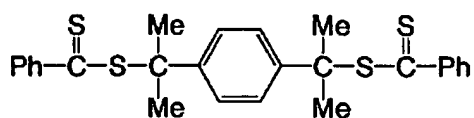
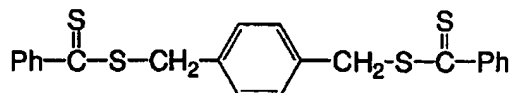
【0 0 2 0】



【0021】
【化13】

【0022】

【化14】



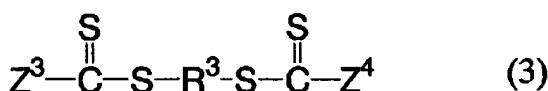
以上【化9】から【化14】までの化学式を一般式(4)とする。
 (式中、Phはフェニル基、Meはメチル基、Etはエチル基を示し、nは1以上の整数を示す。)で示される群から選ばれる化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、複数

を組合せて用いてもよい。これらのチオカルボニルチオ構造を有する化合物のうち、重合活性が高い点で、チオカルボニルチオ構造の硫黄原子に2-(2-フェニル)プロピル基、2-(2-シアノ)プロピル基、2-(2-アルコキシカルボニル)プロピル基、1, 1, 4, 4-テトラメチルブチル基、t-ブチル基、1-フェニルエチル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、またはベンジル基が直接結合している化合物が好ましい。

【0023】本発明において、チオカルボニルチオ構造を有する化合物として、一般式(3)

【0024】

【化15】



(式中、R³は炭素数1以上の2価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。Z³とZ⁴はそれぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；または炭素数1以上の1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。)で示されるものを使用することにより、両末端にメルカプト基を有するテレケリック重合体を製造することが可能である。

【0025】本発明において使用する、チオカルボニルチオ構造を有する化合物は、ラジカル重合において連鎖移動剤として作用し得ることが一般的に知られており、例えば、国際特許WO98/01478、国際特許WO99/05099、国際特許WO99/31144、Macromolecules 1998年31巻16号5559~5562ページ、Macromolecules 1999年32巻6号2071~2074ページ、Polym. Prepr. 1999年40巻2号342~343ページ、Polym. Prepr. 1999年40巻2号397~398ページ、Polym. Prepr. 1999年40巻2号899~900ページ、Polym. Prepr. 1999年40巻2号1080~1081ページ、Macromolecules 1999年32巻21号6977~6980ページ、Macromolecules 2000年33巻2号243~245ページ、Macromol. Symp. 2000年150巻33~38ページなどに記載されている。これらチオカルボニルチオ構造を有する化合物を連鎖移動剤として用いるラジカル重合は、可逆的付加脱離連鎖移動(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer; RAFT)重合と呼ばれている。RAFT重合においては、反応と重合体構造の制御が精密に行える点で、チオカルボニルチオ構造を有する化合物の連鎖移動定数が

0.1~5000の場合が好ましく、1~2000の場合が特に好ましい。なお連鎖移動定数の決定方法に関しては、上記文献および上記文献中に引用されている文献に記載されている。連鎖移動定数が10~1000のチオカルボニルチオ構造を有する化合物を使用することにより、十分な反応速度を保ちながら、2以下、場合により1.5以下の狭い分子量分布を達成することが可能である。ここで分子量分布とは、重量平均分子量(Mw)を数平均分子量(Mn)で除した数(Mw/Mn)を指し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)測定により決定される。

【0026】本発明において使用する、ラジカル重合可能な不飽和単量体としては、スチレン系化合物、脂肪族末端オレフィン化合物、ハロゲン含有オレフィン化合物、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、窒素含有オレフィン化合物、カルボキシ基含有不飽和化合物、環化重合可能な化合物、ケイ素含有不飽和化合物、および不飽和基含有マクロモノマーなど、従来公知の化合物を広く使用することができる。具体的には、スチレン系化合物としては、スチレン、α-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、p-ヒドロキシスチレン、p-カルボキシスチレン、p-メトキシスチレン、ジエチルアミノスチレン、ジエチルアミノα-メチルスチレン、p-ビニルベンゼンスルホン酸、p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、およびm,m-ジメチルスチレンなど；脂肪族末端オレフィン化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-オクテン、イソブチレン、ブタジエン、およびイソプレンなど；ハロゲン含有オレフィン化合物としては、塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、クロロブレン、および塩化ビニリデンなど；アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、2-アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、2-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸トリフルオロメチル、アクリル酸ペンタフルオロエチル、アクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル、アクリル酸3-ジメチルアミノエチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ラウリル、アルキル変性ジベンタエリス

リトールのアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、アクリル酸カルピトール、 ϵ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリルアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アクリル酸テトラエチレングリコール、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸トリプロピレングリコール、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジアクリレート、アクリル酸1, 9-ノナンジオール、アクリル酸1, 4-ブタンジオール、2-プロペノイックアシッド〔2-〔1, 1-ジメチル-2-〔(1-オキソ-2-プロペニル)オキシ〕エチル〕-5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-イル〕メチルエステル、アクリル酸1, 6-ヘキサンジオール、ペンタエリスリトールトリアクリレート、2-アクリロイルオキシプロピルハイドロジェンフタレート、3-メトキシアクリル酸メチル、およびアクリル酸アリルなど；メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸N, N-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸N, N-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸1, 3-ブチレングリコール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸トルイル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸3-メトキシブチル、メタクリル酸2-アミノエチル、メタクリル酸トリエチレングリコール、2-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、メタクリル酸トリフルオロメチル、メタクリル酸ペンタフルオロエチル、およびメタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチルなど；窒素含

有オレフィン化合物としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルメタクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-n-ブチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、N-エチロールメタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-フェニルマレイミド、N-ブチルマレイミド、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、およびN-ビニルカルバゾールなど；カルボキシ基含有不飽和化合物としては、p-ビニル安息香酸、安息香酸ビニル、イタコン酸、無水イタコン酸、 α -メチルビニル安息香酸、酢酸ビニル、ブタン酸ビニル、無水マレイン酸、酢酸アリル、および安息香酸アリルなど；環化重合可能な化合物としては、ジアリルアンモニウムクロライド、1, 6-ヘプタジエン、2, 6-ジシアノ-1, 6-ヘプタジエン、および2, 4, 4, 6-テトラキス(エトキシカルボニル)-1, 6-ヘプタジエンなどの1, 6-ヘプタジエン構造を有する化合物など；ケイ素含有不飽和化合物としては、ジメチルビニルシラン、トリメチルビニルシラン、ジメチルフェニルビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、ジエトキシフェニルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、ペンタメチルビニルジシロキサン、トリメチルアリルシラン、トリメトキシアリルシラン、ジメトキシメチルアリルシラン、ヘプタメチルビニルシクロテトラシロキサン、および1, 1, 3, 3-テトラメチルジビニルジシロキサンなど；不飽和基含有マクロモノマーとしては、アリル末端ポリエチレンオキシド、アリル末端ポリプロピレンオキシド、アリル末端ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド共重合体、ビニル末端ポリエチレンオキシド、ビニル末端ポリプロピレンオキシド、ビニル末端ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド共重合体、メタリル末端ポリプロピレンオキシド、ビニル末端ポリテトラメチレンオキシド、アクリロイル末端ポリアクリル酸、メタクリロイル末端ポリメタクリル酸、アクリロイル末端ポリアクリル酸エステル、アクリロイル末端ポリメタクリル酸エステル、メタクリロイル末端アクリル酸エステル、メタクリロイル末端メタクリル酸エステル、ビニル末端ポリシロキサン、ビニル末端ポリカーボネート、アリル末端ポリカーボネート、ビニル末端ポリエチレンテレフタレート、ビニル末端ポリブチレンテレフタレート、ビニル末端カプロラクタム、ビニル末端ポリアミド、およびビニル末端ポリウレタンなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。本発明で使用するラジカル重合可能な不飽和単量体は、単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。これらのラジカル重合可能

な不飽和単量体のうち、入手が容易で得られる重合体が有用である点で、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ブタン酸ビニル、安息香酸ビニル、無水マレイン酸、マレイミド化合物、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、フマル酸エステル、1, 6-ヘプタジエン系化合物、およびジアリルアンモニウム塩が好ましく、スチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、酢酸ビニルがより好ましい。これらは単独重合体としてもよく、複数を組合せて共重合体としてもよいが、共重合体とする場合には、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体など、従来公知の形態とすることができる。共重合体とする場合の単量体の組合せについては限定されないが、産業上有用である点で、スチレン/ブタジエン、スチレン/ブタジエン/アクリロニトリル、スチレン/イソプレン、スチレン/アクリル酸エステル、スチレン/メタクリル酸エステル、スチレン/アクリロニトリル、スチレン/塩化ビニル、塩化ビニル/アクリロニトリル、塩化ビニル/アクリル酸エステル、塩化ビニル/メタクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル/アクリロニトリル、塩化ビニル/酢酸ビニル/メタクリル酸エステル、塩化ビニル/塩化ビニリデン、塩化ビニル/塩化ビニリデン/アクリロニトリル、アクリル酸/アクリル酸エステル、アクリル酸/メタクリル酸エステル、アクリル酸/アクリル酸エステル/メタクリル酸エステル、メタクリル酸/アクリル酸エステル、メタクリル酸/メタクリル酸エステル、メタクリル酸/アクリル酸エステル/メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル/メタクリル酸エステル、異種のアクリル酸エステル同士、異種のメタクリル酸エステル同士、アクリル酸エステル/アクリロニトリル、メタクリル酸エステル/アクリロニトリル、アクリル酸エステル/メタクリル酸エステル/アクリロニトリル、アクリル酸エステル/酢酸ビニル、メタクリル酸エステル/酢酸ビニル、アクリル酸エステル/メタクリル酸エステル/酢酸ビニル、およびアクリロニトリル/酢酸ビニルの組合せが好ましい。

【0027】本発明において、ラジカル重合可能な不飽和単量体をラジカル重合させる際、その重合形式は限定されず、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合、または微細懸濁重合など、従来公知の重合形式を採用できる。

【0028】ラジカル重合可能な不飽和単量体を溶液重

合させる場合、使用する溶剤としては例えば、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、ミネラルスピリットなどの炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノールなどのアルコール系溶剤；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；トルエン、キシレン、スワゾール310（コスモ石油社製）、スワゾール1000（コスモ石油社製）、スワゾール1500（コスモ石油社製）などの芳香族石油系溶剤などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。使用する溶剤種や溶剤量の決定に際しては、使用する単量体の溶解度、得られる重合体の溶解度、十分な反応速度を達成するために適切な重合開始剤濃度や単量体濃度、チオカルボニルチオ構造を有する化合物の溶解度、人体や環境に与える影響、入手性、および価格などを考慮して決定すればよく、特に限定されない。なかでも、入手性、および価格の点で、トルエンが好ましい。

【0029】ラジカル重合可能な不飽和単量体を乳化重合、または微細懸濁重合させる場合、使用する乳化剤としては特に限定されず、脂肪酸石けん、ロジン酸石けん、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸アンモニウム、アルキル硫酸トリエタノールアミン、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルコールアミドなどの非イオン系界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウムクロライドなどのカチオン系界面活性剤などを例示することができる。これらの乳化剤は単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。必要に応じて、アルキルアミン塩酸塩などのカチオン系界面活性剤を使用してもよく、後述する懸濁重合の分散剤を添加してもよい。乳化剤の使用量は特に限定されないが、通常、モノマー10

0重量部に対して0.1～20重量部である。

【0030】ラジカル重合可能な不飽和単量体を懸濁重合させる場合、使用する分散剤としては特に限定されず、例えば部分けん化ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリアルキレンオキシド、アニオン性界面活性剤と分散助剤の組合せなど従来公知のものを使用することができる。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。また必要に応じて、上記乳化重合の乳化剤を併用してもよい。分散剤の使用量は特に限定されないが、通常、モノマー100重量部に対して0.1～20重量部である。

【0031】本発明において、チオカルボニルチオ構造を有する化合物の存在下、ラジカル重合可能な不飽和単量体のラジカル重合を行う際、使用する重合開始剤、あるいは重合開始方法については特に限定されず、従来公知の重合開始剤、あるいは重合開始方法を用いることができる。例えば、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、クメンハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキシド、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-m-イソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド、tert-ブチルキミルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ビス(tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサンなどの過酸化化合物系重合開始剤；2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、1,1-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、アゾクメン、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビスジメチルバレロニトリル、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2-(tert-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などのアゾ系重合開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの無機過酸化化合物；スチレンなどのように熱的にラジカル種を生成するモノマー；ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン、アシルフォスフィンオキシド、フォトレドックス系などのように光によりラジカル

種を発生する化合物；亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート、アスコルビン酸、硫酸第一鉄などを還元剤とし、ペルオキシ二硫酸カリウム、過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキシドなどを酸化剤とするレドックス型重合開始剤などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これら重合開始剤は単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。また、電子線照射、エックス線照射、放射線照射などによる重合開始系を利用することも可能である。このような重合開始方法に関しては、Moad and Solomon "The Chemistry of Free Radical Polymerization", Pergamon, London, 1995, 53-95ページに記載されている方法を使用可能である。本発明の実施において使用する重合開始剤の使用量については特に限定されないが、分子量分布の小さい重合体を得られる点で、重合中に発生するラジカル種の量が、チオカルボニルチオ構造を有する化合物の1当量以下が好ましく、0.5当量以下がより好ましく、0.2当量以下が特に好ましい。また、重合中に発生するラジカル種の量を制御するために、重合開始剤の使用量と合わせて、熱的解離する重合開始剤の場合には温度を調節したり、光や電子線などによりラジカルを発生する重合開始系の場合には照射するエネルギー量を調節したりすることが好ましい。

【0032】本発明においては、チオカルボニルチオ構造を有する化合物の存在下、ラジカル重合可能な不飽和単量体をラジカル重合し、得られた重合体をヒンダードアミン化合物で処理するが、このために使用するヒンダードアミン化合物については特に限定されない。ヒンダードアミン化合物は光安定化効果を有しており光安定としてよく用いられる。本発明ではヒンダードアミン系光安定剤(HALS)を好適に用いることができる。用いることのできるHALSの例としては、例えば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、Sanolis-770(三共製)、アデカスタブLA-77(旭電化製)、スミソープ577(住友化学製)、バイオソープ04(共同薬品製)、Chimassorb 944LD(Ciba Specialty製)、Tinuvin 144(Ciba Specialty製)、アデカスタブLA-52(旭電化製)、アデカスタブLA-57(旭電化製)、アデカスタブLA-67(旭電化製)、アデカスタブLA-68(旭電化製)、アデカスタブLA-77(旭電化製)、アデカスタブLA-87(旭電化製)、およびGoodrite UV-3034(Goodrich製)などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。本発明で使用するHALS等のヒンダードアミン化合物は単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。本発明で使用するHALS等のヒンダードアミン化

合物の使用量は特に限定されないが、メルカプト基の導入率が高くなる点、および耐候性が高くなる点で、重合体100重量部に対して0.1~100重量部が好ましく、0.5~70重量部がより好ましく、1~50重量部が特に好ましい。本発明において、重合体をHALS等のヒンダードアミン化合物で処理する際の反応条件に関して特に限定はなく、有機溶媒中に重合体を溶解させてHALS等のヒンダードアミン化合物を加えてもよく、水系分散液、あるいは乳化液にHALS等のヒンダードアミン化合物を加えてもよく、あるいは重合体そのものに直接HALS等のヒンダードアミン化合物を加えてもよい。処理温度についても特に限定されないが、反応性の点で-50~200℃が好ましく、-10~150℃がより好ましく、0~120℃が特に好ましい。

【0033】本発明においてHALS等のヒンダードアミン化合物を使用する場合、メルカプト基の導入率をより高くする目的で、塩基、またはアミン化合物を併用することができる。このような塩基、またはアミン化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、水酸化セシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛などの遷移金属水酸化物；ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、ナトリウムフェニラート、リチウムエチラート、リチウムブチラートなどのアルカリ金属アルコラート；マグネシウムメチラート、マグネシウムエチラートなどのアルカリ土類金属アルコラート；水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウムなどの金属水素化物；ハイドロサルファイト、n-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、エチルマグネシウムブロマイド、フェニルマグネシウムブロマイドなどの有機金属試薬；アンモニア、硫酸ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、1,2-アミノドデカン酸、3-アミノ-1-プロパノール、アミン変性アクリルポリマー、アリルアミン、ジアリルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、3,3'-イミノビス(プロピルアミン)、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、3-(ジエチルアミノ)プロピルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、3-(ジブチルアミノ)プロピルアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、n-ブチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、3-(メチルアミノ)プロピルアミン、3-(ジメチルアミノ)プロピルアミン、N-メチル-3,3'-イミノビス(プロピルアミン)、3-メトキシプロピルアミン、

イソプロパノールアミン、N-イソプロピルアクリルアミド、イミノジ酢酸、3,3'-イミノジプロピオニトリル、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-エチルエチレンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-カルボキシ-4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、カルボヒドラジド、塩酸グアニジン、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、リン酸グアニジン、スルファミン酸グアニジン、塩酸アミノグアニジン、重炭酸アミノグアニジン、グアニルチオ尿素、リン酸グアニル尿素、硫酸グアニル尿素、グリシルグリシン、2-クロロエチルアミン、1,4-ジアミノブタン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、ジアミノマレオニトリル、シクロヘキシルアミン、シクロペンチルアミン、ジシアンジアミド、ジシクロヘキシルアミン、N-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)アクリルアミド、N-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)メタクリルアミド、ジメチルアミンボラン、ジメチルヒドラジン、N,N'-エチレンビス(ステアロアミド)、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、N,N'-メチレンビス(ステアロアミド)、メチロール・ステアロアミド、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、CTUGアナミン、チオカルボヒドラジド、チオセミカルバジド、チオ尿素、ドデカン二酸ジヒドラジド、トランス-1,2-シクロヘキサレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、二酸化チオ尿素、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、2-プロモエチルアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンビス(N,N'-ジメチルセミカルバジド)、n-ヘキシルアミン、ポリエチレンジアミン、ホルムアミジン、ホルムアミジン酢酸塩、ホルムアミド、メタクリルアミド、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、N,N'-メチレンビス(アクリルアミド)、N-メチロールアクリルアミド、モノメチルヒドラジン、3-(ラウリルオキシ)プロピルアミン、アセトアニリド、アセト酢酸o-アニシダイド、アセト酢酸アニリド、アセト酢酸m-キシリダイド、アセト酢酸o-クロロアニリド、アセト酢酸2,5-ジメトキシアニリド、アセト酢酸2,5-ジメトキシ-4-クロロアニリド、アセト酢酸o-トルイダイド、アセト酢酸p-トルイダイド、o-アニシジン、p-アニシジン、アニリン、p-アミノアセトアニリド、p-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸エチルエステル、2-アミノ-4-クロロフェノール、2-アミノチアゾール、2-アミノチオフェノール、2-アミノ-5-ニトロベンゾニトリル、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール

ル、p-アミノフェノール、p-アミノベンズアルデヒド、4-アミノベンズニトリル、アントラニル酸、3-イソプロポキシアニリン、N-エチルアニリン、N-エチレントルエンスルホンアミド、2, 4-キシリジン、3, 4-キシリジン、m-キシリレンジアミン、p-クレシジン、ジアニシジン、4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸、1, 4-ジアミノアントラキノン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、N, N-ジエチルアニリン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノナフタレン、ジアミノアントラセン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン、N, N-ジメチルアニリン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、スルファニル酸、1, 1, 1'-1'-テトラメチル-4, 4'-(メチレンジ- p-フェニレン)ジセミカルバジド、トピアス酸、2, 4, 5-トリクロロアニリン、o-トリジン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、m-トルイレレンジアミン、ナフチオン酸ソーダ、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、o-ニトロ-p-クロロアニリン、m-ニトロ-p-トルイジン、o-クロロ-p-トルイジン-m-スルホン酸、p-ヒドロキシフェニルアセトアミド、7-アニリノ-4-ヒドロキシ-2-ナフタレンスルホン酸、フェニルヒドラジン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p-フェネチジン、フェネチルアミン、ベンジルアミン、ベンゾフェノンヒドラゾン、メシジン、メタニル酸、N-メチルアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、2-アミノ-5-メチルベンゼンスルホン酸、ロイコー1, 4-ジアミノアントラキノン、パラミン、p-ヒドロキシフェニルグリシン、アセトアルデヒドアンモニア、アセトグアナミン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(3-アミノプロピル)モルホリン、1-アミノ-4-メチルピペラジン、イソシアヌル酸、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-アミノエチル-2-メチルイミダゾール、1-(シアノエチルアミノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-(2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル)尿素、2, 4-ジアミノ-6-(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2-ウンデシル-1-イミダゾリルエチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2-エチル-4-メチル-1-イミダゾリルエチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル

-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ビス(ヒドロキシメチル)イミダゾール、2-メチルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2, 4-ジアミノ-6-(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)-1, 3, 5-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチル-4-フォルミルイミダゾール、2-フェニル-4-フォルミルイミダゾール、4-フォルミルイミダゾール、2, 4-ジメチル-5-フォルミルイミダゾール、2, 4-ジフェニル-5-フォルミルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-5-(ヒドロキシメチル)イミダゾール、2-アミノ-4, 5-ジシアノイミダゾール、イミダゾール-4, 5-ジカルボン酸、3-カルバモイル-2-ピラジンカルボン酸、コハク酸イミド、キナルジン、キノリン、1, 3-ジ(4-ピペリジル)プロパン、2-イミダゾリジノン、5, 5-ジメチルヒダントイン、2, 5-ジメチルピペラジン、シス-2, 6-ジメチルピペラジン、3, 5-ジメチルピラゾール、2-メチル-4-ピラゾロン、5, 5'-ビ-1H-テトラゾール、5-フェニル-1H-テトラゾール、5-メチル-1H-テトラゾール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、ヒダントイン、(ヒドロキシエチル)ピペラジン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、2-(1-ピペラジニル)ピリミジン、ピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、ピロール、フェニルピラゾリド、ベンゾグアナミン、N-メチルピペラジン、2-メチルピペラジン、3-メチル-5-ピラゾロン、1-メチロール-5, 5-ジメチルヒダントイン、およびメラミンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明において塩基、またはアミン化合物を使用する場合、入手性、価格、反応性の点で水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア、ヒドラジン、1級アミン、および2級アミンが好ましく、処理後の精製を簡略化できる点で、アンモニア、ヒドラジン、沸点が100℃以下の1級アミン、および沸点が100℃以下の2級アミンが特に好ましい。沸点が100℃以下のアミン化合物を用いた場合には、過剰のアミン化合物を容易に減圧留去することができ、煩雑な精製工程を必要としない。本発明において塩基、またはアミン化合物を使用する場合、使用量は特に限定されないが、取り扱いやすさや反応性の点で、重合体100重量部に対して0.1~100重量部が好ましく、0.2~50重量部がより好ましく、0.5~30重量部が特に好ましい。

【0034】本発明で得られる重合体は、多硫化系ゴム、多硫化系液状ゴム、接着剤、粘着剤、シーリング剤、およびガasket、パッキンなどの各種成形体とし

て有用である。また、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、熱硬化性樹脂、天然ゴム、合成ゴムなどの改質剤として用いることができる。さらにメルカプト基を化学変成することにより、アルケニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基、シリル基などの各種官能基を、重合体末端に導入することが可能である。また、本発明で得られる重合体はヒンダードアミン化合物を含有しているので光安定性に優れる。

【0035】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下の記述において、重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、および分子量分布(Mw/Mn)は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)測定により求めた。クロロホルムを溶出液とし、ポリスチレンゲルカラムを使用し、ポリスチレン換算で解析した。

【0036】(実施例1) 攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた100mL反応器に、メタクリル酸メチル28.3g、アゾビスイソブチロニトリル40mg、2-(2-フェニル)プロピルジチオベンゾエート121mg、およびトルエン10mLを入れ、系内を窒素置換した。反応液を攪拌しながら60℃で8時間加熱した。反応液を室温まで冷却した後、メタノール100mL中に注ぎ込み、Mw=35800、Mn=29800、Mw/Mn=1.20のポリメタクリル酸メチル12gを得た。¹H NMR測定の結果、チオカルボニルチオ構造はポリメタクリル酸メチルの片末端に導入されており、導入率は片末端基準で91%であることを確認した。

【0037】得られた重合体10gをトルエン40mLに溶解し、室温でアデカスタブLA77(旭電化製)4gを添加し、1時間攪拌したところ、溶液の色が赤橙色から無色透明へ変化した。さらに4時間室温で攪拌した後減圧脱揮した。得られた重合体の¹H NMR測定から、片末端にメルカプト基を有するポリメタクリル酸メチルであることを確認した。メルカプト基の導入率は片末端基準で89%であった。得られたポリメタクリル酸メチルを直射日光に100時間曝したが、変色や変質は認められなかった。

【0038】(実施例2) 攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた100mL反応器に、アクリル酸n-ブチル18.0g、アゾビスイソブチロニトリル3mg、1-フェニルエチルジチオベンゾエート20mg、およびトルエン30mLを入れ、系内を窒素置換した。反応液を攪拌しながら60℃で3時間加熱した。反応液からトルエンを減圧留去し、Mw=38000、Mn=33800、Mw/Mn=1.12のポリアクリル酸n-ブチル2.1gを得た。¹H NMR測定の結果、チオカルボニルチオ構造がポリアクリル酸n-

ブチルの片末端に導入されており、導入率は片末端基準で97%であることを確認した。

【0039】得られたポリアクリル酸n-ブチル2gをトルエン10mLに溶解し、50℃でTinuvin144(Ciba Specialty製)1.7gを添加し、6時間攪拌した後減圧脱揮した。得られた重合体の¹H NMR測定から、片末端にメルカプト基を有するポリアクリル酸n-ブチルであることを確認した。メルカプト基の導入率は片末端基準で95%であった。得られたポリアクリル酸n-ブチルを直射日光に100時間曝したが、変色や変質は認められなかった。

【0040】(実施例3) 攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた100mL反応器に、スチレン27.0g、アゾビスイソブチロニトリル9mg、およびベンジルジチオベンゾエート68mgを入れ、系内を窒素置換した。反応液を攪拌しながら60℃で20時間加熱した。反応液を室温まで冷却した後、メタノール200mL中に注ぎ込み、Mw=16200、Mn=14000、Mw/Mn=1.16のポリスチレン4.3gを得た。¹H NMR測定の結果、チオカルボニルチオ構造はポリスチレンの片末端に導入されており、導入率は片末端基準で90%であることを確認した。

【0041】得られたポリスチレン2gをトルエン40mLに溶解し、室温でGoodriteUV-3034(Goodrich製)0.5gと、ジエチルアミン1gとを添加し、50℃で4時間攪拌した後減圧脱揮した。得られた重合体の¹H NMR測定から、片末端にメルカプト基を有するポリスチレンであることを確認した。メルカプト基の導入率は片末端基準で85%であった。得られたポリスチレンを直射日光に100時間曝したが、変色や変質は認められなかった。

【0042】(実施例4) 攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、滴下漏斗、還流冷却管を備えた300mL反応器に、ドデシルスルホン酸ナトリウム111mgと蒸留水98gを入れ、80℃で加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。2-(2-フェニル)プロピルジチオベンゾエート217mgをメタクリル酸メチル3.0gに溶解させて添加し、20分後に4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)186mgを蒸留水5gと共に添加した。80℃で30分間攪拌した後、滴下漏斗からメタクリル酸メチル17.3gを110分かけて滴下した。2時間後に室温まで冷却し、塩化ナトリウムで塩析し、蒸留水で洗浄することにより、ポリメタクリル酸メチル18.0gを得た。GPC測定の結果、Mw=25200、Mn=20100、Mw/Mn=1.25であり、¹H NMR測定の結果、チオカルボニルチオ構造がポリメタクリル酸メチルの片末端に導入されており、導入率は片末端基準で85%であることを確認した。

【0043】得られたポリメタクリル酸メチル10gをトルエン50mLに溶解し、0℃でアデカスタブLA-

67 (旭電化製) 1 gと、モノエチルアミン3 gとを添加し、8時間攪拌した後60℃まで昇温して減圧脱揮した。得られた重合体の¹H NMR測定から、片末端にメルカプト基を有するポリメタクリル酸メチルであることを確認した。メルカプト基の導入率は片末端基準で80%であった。得られたポリメタクリル酸メチルを直射日光に100時間曝したが、変色や変質は認められなかった。

【0044】(実施例5) 攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、滴下漏斗、還流冷却管を備えた300 mL反応器に、ドデシルスルホン酸ナトリウム110 mgと蒸留水100 gを入れ、80℃で加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。2-(2-フェニル)プロピルジチオベンゾエート217 mgをメタクリル酸メチル3.0 gに溶解させて添加し、20分後に4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)185 mgを蒸留水4 gと共に添加した。80℃で20分間攪拌した後、滴下漏斗からメタクリル酸メチル17.5 gを90分かけて滴下した。30分後、アクリル酸n-ブチル20.0 gを1時間かけて滴下漏斗から滴下した。80℃で5時間攪拌した後、乳化液を塩化ナトリウムで塩析し、蒸留水で洗浄することにより、ポリメタクリル酸メチル-ポリアクリル酸n-ブチルジブロック共重合体31.2 gを得た。GPC測定の結果、 $M_w=66000$ 、 $M_n=44300$ 、 $M_w/M_n=1.49$ であり、¹H NMR測定の結果、チオカルボニルチオ構造がポリメタクリル酸メチル-ポリアクリル酸n-ブチルジブロック共重合体のポリアクリル酸n-ブチル側末端に導入されており、導入率は片末端基準で82%であることが確認された。

【0045】得られた重合体20 gをトルエン100 mLに溶解し、アデカスタブLA-57 (旭電化製) 4 gと、ジエチルアミン3 gとを添加し、室温で2時間、50℃で3時間攪拌した後減圧脱揮した。得られた重合体の¹H NMR測定から、ポリアクリル酸n-ブチル側末端にメルカプト基を有するポリメタクリル酸メチル-ポリアクリル酸n-ブチルジブロック共重合体であることを確認した。メルカプト基の導入率は片末端基準で77%であった。えられた共重合体を直射日光に100時間曝したが、変色や変質は認められなかった。

【0046】(実施例6) 攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた100 mL反応器に、アクリル酸n-ブチル18.1 g、アゾビスイソプロクロニトリル3 mg、1-フェニルエチルジチオベンゾエート20 mg、およびトルエン30 mLを入れ、系内を窒素置換した。反応液を攪拌しながら60℃で3時間加熱した。反応液からトルエンを減圧留去し、 $M_w=39200$ 、 $M_n=33900$ 、 $M_w/M_n=1.15$ のポリアクリル酸n-ブチル2.1 gを得た。¹H NMR測定の結果、チオカルボニルチオ構造はポリアクリル酸n-ブチルの片末端に導入されており、導入率は片末端基準

で96%であることが確認された。

【0047】得られたポリアクリル酸n-ブチル1.0 gをジメチルホルムアミド12 mLに溶解し、アクリル酸8.3 g、アゾビスイソプロクロニトリル0.3 mgと共にガラス製アンプルに入れ、系内を窒素置換した後封緘した。60℃で4時間加熱した後開封し、Chimassorb 944 LD (Ciba Specialty製) 3 gを添加して60℃で10時間攪拌した。得られた重合体を¹H NMR測定により解析すると、ポリアクリル酸n-ブチル-ポリアクリル酸ジブロック共重合体であり、ポリアクリル酸側の末端にメルカプト基が導入されていることが確認された。ポリアクリル酸部分をメチルエステル化した後GPC測定を行ったところ、 $M_w=63500$ 、 $M_n=50100$ 、 $M_w/M_n=1.27$ であった。また、メルカプト基の導入率は片末端基準で72%であった。得られた重合体を直射日光に100時間曝したが、変色や変質は認められなかった。

【0048】(実施例7) 攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、シリンジポンプ(2個)、還流冷却管を備えた300 mL反応器に、ドデシルスルホン酸ナトリウム50 mgと蒸留水75 gを入れ、80℃で加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。ベンジルジチオベンゾエート155 mgと4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)120 mgをスチレン3.7 gに溶解させて添加し、80℃で10分間攪拌した。一方のシリンジポンプにスチレン32.9 gを入れて0.20 mL/minの速度で添加すると共に、他方のシリンジポンプから、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)210 mgをドデシルスルホン酸ナトリウムの1%水溶液24 gに溶解させた水溶液を0.09 mL/minの速度で添加した。添加終了後、さらに80℃で2時間攪拌した後室温まで冷却し、Goodrite UV-3034 (Goodrich製) 3 gを添加し、さらにアンモニアガスを吹き込みながら室温で3時間攪拌した。その後乳化液を塩化ナトリウムで塩析することにより、ポリスチレン35.1 gを得た。GPC測定より $M_w=37700$ 、 $M_n=29400$ 、 $M_w/M_n=1.28$ であることを確認し、¹H NMR測定より、90%の導入率(片末端基準)でメルカプト基がポリスチレンの片末端に導入されていることを確認した。

【0049】(実施例8) 攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた100 mL反応器に、アクリル酸n-ブチル18.1 g、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)4.0 mg、1, 4-ビス(チオベンゾイルチオメチル)ベンゼン63.5 mg、およびトルエン30 mLを入れ、系内を窒素置換した。反応液を攪拌しながら90℃で5時間加熱した。反応液からトルエンを減圧留去し、 $M_w=77000$ 、 $M_n=56900$ 、 $M_w/M_n=1.35$ の重合体10.0 gを得た。¹H NMR測定の結果、チオカルボニル

チオ構造がポリアクリル酸n-ブチルの両末端に導入されており、導入率は両末端基準で93%であることを確認した。

【0050】両末端にチオカルボニルチオ構造を有するポリアクリル酸n-ブチル3.0gをトルエン20mLに溶解し、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート2.5gを添加して10℃で5時間攪拌した。得られた重合体の¹H NMR測定の結果、メルカプト基を両末端に有するポリアクリル酸n-ブチルであり、メルカプト基の導入率が両末端基準で90%であることを確認した。得られたポリアクリル酸n-ブチルを直射日光に100時間曝したが、変色や変質は認められなかった。

【0051】(実施例9)攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた100mL反応器に、アクリル酸n-ブチル18.1g、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサニルカルボニトリル)4.0mg、1, 4-ビス(チオベンゾイルチオメチル)ベンゼン140.1mg、およびトルエン30mLを入れ、系内を窒素置換した。反応液を攪拌しながら90℃で40時間加熱した。反応液をサンプリングし、GPC測定よりMw=56500、Mn=41100、Mw/Mn=1.37の重合体生成を確認すると共に、¹H NMR測定より、チオカルボニルチオ構造がポリアクリル酸n-ブチルの両末端に導入されており、導入率は両末端基準で85%であることを確認した。

【0052】続いて、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート10gを添加して30℃で8時間攪拌した。得られた重合体の¹H NMR測定の結果、メルカプト基を両末端に有するポリアクリル酸n-ブチルであり、メルカプト基の導入率が両末端基準で90%であることを確認した。得られたアクリル酸n-ブチルを直射日光に100時間曝したが、変色や変質は認められなかった。

【0053】(実施例10)攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた100mL反応器に、スチレン45.1gと1, 2, 4, 5-テトラキス(チオベンゾイルチオメチル)ベンゼン273mgを秤取りし、系内を窒素置換した。100℃で20時間加熱攪拌し、サンプリングしてGPC測定を行ったところ、Mw=35500、Mn=25800、Mw/Mn=1.38の重合体の生成を確認した。この重合体は4本の枝を持つ星状重合体であり、¹H NMR測定より、それぞれの末端にチオカルボニルチオ構造を有することを確認した。チオカルボニルチオ構造の導入率は、全末端基準で78%であった。

【0054】反応液を室温まで冷却し、SanoILS-770(三共製)2.5gを添加して50℃で5時間加熱攪拌した。溶媒を減圧留去して得られた重合体は、4本の枝を持つ星状重合体であり、¹H NMR測定よ

り、それぞれの末端にメルカプト基を有することを確認した。メルカプト基の導入率は全末端基準で72%であった。得られた重合体を直射日光に100時間曝したが、変色や変質は認められなかった。

【0055】(実施例11)攪拌機、温度計、圧力計、窒素ガス導入管、単量体導入管、還流冷却管を備えた20L耐圧反応器に、ポリビニルアルコールの3%水溶液155.3g、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートのアルコール溶液3.33g、O-エチル-S-シアノメチルキサンテート9.32g、および蒸留水18640gを入れ、系内を窒素置換した。単量体導入管から塩化ビニル単量体4660gを導入した。反応液の温度が57℃となるように加熱し、10時間攪拌した。未反応単量体を留去し、懸濁液をろ過、メタノールで洗浄し、ポリ塩化ビニル2140gを得た。テトラヒドロフラン(THF)を留出液としたGPC測定の結果、Mw=53500、Mn=37600、Mw/Mn=1.42であることを確認した。¹H NMR測定の結果、得られたポリ塩化ビニルは片末端にチオカルボニルチオ構造を有し、その導入率は片末端基準で82%であることを確認した。

【0056】このポリ塩化ビニル10gをTHF100gに溶解し、アデカスタブLA-77(旭電化製)2gと、ジエチルアミン0.5gとを添加して室温で10時間攪拌した。得られた重合体は片末端にメルカプト基を有するポリ塩化ビニルであり、¹H NMR測定の結果、メルカプト基の導入率は片末端基準で78%であった。得られたポリ塩化ビニルを直射日光に100時間曝したが、変色や変質は認められなかった。

【0057】(比較例1)攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、シリンジポンプ、還流冷却管を備えた300mL反応器に、スチレン40gとチオ酢酸0.18gを秤取りし、系内を窒素置換した。70℃で加熱攪拌しながら、チオ酢酸の3%トルエン溶液4gと2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシパレロニトリル)の2%メチルエチルケトン溶液0.8gとの混合溶液をシリンジポンプから6時間かけて添加した。さらに6時間70℃で加熱攪拌を続けたが、モノマー消費率が7%と低く、重合がほとんど進行しなかった。

【0058】(比較例2)攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、シリンジポンプ、還流冷却管を備えた300mL反応器に、スチレン40g、チオ酢酸0.18g、および酒石酸0.4mgを秤取りし、系内を窒素置換した。70℃で加熱攪拌しながら、チオ酢酸の3%トルエン溶液4gと2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシパレロニトリル)の2%メチルエチルケトン溶液0.8gとの混合溶液をシリンジポンプから6時間かけて添加した。さらに6時間70℃で加熱攪拌を続けた後室温まで冷却し、メタノール200mLに注ぎ、片末端にチオ酢酸エステルを有するポリスチレンを得た。GP

C測定より、 $M_w = 655000$ 、 $M_n = 283000$ 、 $M_w/M_n = 2.31$ であることを確認し、 1H NMR測定より、チオ酢酸エステルの導入率は片末端基準で52%と低いことを確認した。

【0059】得られたポリスチレン10gをメタノール12.5gとトルエン37.5gとの混合溶媒に溶解させ、40℃で加熱撹拌しながら10%の水酸化ナトリウムのメタノール溶液0.1gを添加した。40℃で2時間撹拌し、片末端にメルカプト基を有するポリスチレンを得た。 1H NMR測定の結果、メルカプト基の導入率は片末端基準で41%と低いことを確認した。得られたポリスチレンを直射日光に100時間曝したところ、黄褐色に変色した。

【0060】（比較例3）撹拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた100mL反応器に、メタクリル酸メチル28.3g、アゾビスイソブチロニトリル40mg、2-（2-フェニル）プロピルジチオベンゾエート121mg、およびトルエン10mLを入れ、系内を窒素置換した。反応液を撹拌しながら60℃で8時間加熱した。反応液を室温まで冷却した後、メタノール100mL中に注ぎ込み、 $M_w = 35500$ 、 $M_n = 29900$ 、 $M_w/M_n = 1.19$ のポリメタクリル酸メチル12gを得た。 1H NMR測定の結果、チオカ

ルボニルチオ構造はポリメタクリル酸メチルの片末端に導入されており、導入率は片末端基準で90%であることを確認した。

【0061】得られた重合体10gをトルエン40mLに溶解し、室温でジ（2-エチルヘキシル）アミン2gを添加し、8時間室温で撹拌した後減圧脱揮した。得られた重合体の 1H NMR測定から、片末端にメルカプト基を有するポリメタクリル酸メチルであることを確認した。メルカプト基の導入率は片末端基準で83%であった。得られたポリメタクリル酸メチルを直射日光に100時間曝したところ、黄色に変色した。

【0062】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、高い収率で重合体の末端にメルカプト基を導入することができ、しかも重合体の分子量や分子量分布を容易に制御することができる。また本発明の製造方法によれば、両末端にメルカプト基を有するテレケリック重合体、および全末端にメルカプト基を有する星状重合体を簡便に製造することができる。さらに本発明の製造方法においては、精製工程が簡略化できるため末端にメルカプト基を有する重合体を安価に製造でき、しかも耐熱性、耐光性、および耐候性に優れる、末端にメルカプト基を有する重合体を製造できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 NA26 NB04 NB05

4J100 AA02P AA03P AB02P AB03P
AC03P AC04P AC23P AG04P
AJ02P AK32P AL03P AM02P
AM15P AS02P AS03P AS07P
BA52H CA31 FA04 HA61
HC63